

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)

Applicant(s): Tatsuro NAGAHARA et al.

Docket No.

2002JP307

Serial No.

10/524,527

Filing Date

February 10, 2005

Examiner

To Be Assigned

Group Art Unit

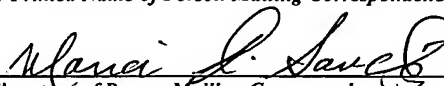
To Be Assigned

Invention: **PHOTOSENSITIVE COMPOSITION FOR INTERLAYER DIELECTRIC AND
METHOD OF FORMING PATTERNED INTERLAYER DIELECTRIC**

I hereby certify that this JP 60-145903 - 7 Pages*(Identify type of correspondence)*

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on

August 2, 2005*(Date)*MARIA T. SANCHEZ*(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)*
*(Signature of Person Mailing Correspondence)***Note: Each paper must have its own certificate of mailing.**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-145903

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)8月1日

C 01 B 21/087
// C 01 B 21/068

7508-4G
7508-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 無機ポリシラザンの合成方法

⑯ 特 願 昭58-247240

⑰ 出 願 昭58(1983)12月29日

⑱ 発 明 者 磯 田 武 志 新座市東北1丁目11番地の5

⑲ 発 明 者 新 井 幹 郎 埼玉県入間郡大井町大字亀久保1902番地の5

⑳ 出 願 人 東亜燃料工業株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 滝 田 清 暉

明細書

1. 発明の名称

無機ポリシラザンの合成方法

2. 特許請求の範囲

ハロシランを用いた無機ポリシラザンの合成方法において、原料から最終生成物に至る反応工程において、ハロシランのアダクツを生成せしめる工程を含むことを特徴とする無機ポリシラザンの合成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はポリシラザンの合成方法に関する。更に詳しくは、本発明は窒化珪素を製造するための前駆体として使用することのできる無機ポリシラザンの合成方法に関する。

〔従来技術〕

窒化珪素焼結体は、高温強度、耐熱衝撃性、耐酸化性に優れているため、ガスタービン、ディーゼルエンジン等の高温構造材料として、或いは切削用バイト等、省エネルギー、省資源に多大の寄

与をし得る高性能材料の一つとして重要である。

従来、窒化珪素の製造方法としては、①金属シリコン粉末を窒素又はアンモニア気流中で、1300℃～1500℃で加熱して直接窒化するシリコン直接窒化珪素焼結体法、②シリカ又は含シリカ物質を炭素と共に窒素雰囲気下で加熱し、尿素でシリカを還元して、生成するケイ素と窒素とを反応させるシリカ還元法、③四塩化珪素とアンモニアとを高温で直接反応せしめる気相合成法、④四塩化珪素をアンモノリシスして得られるシリコンジイミドを非酸化性雰囲気中で加熱して窒化珪素を得るイミド熱分解法等が採用されている。

しかしながら、上記①の方法の場合には、反応時間が長く、加熱工程が煩雑である上、得られる窒化珪素は粗大で不純物を多く含むβ型窒化珪素が主体であり、②の方法の場合には、原料の精製が困難なばかりでなく、反応時間が長く、得られる生成物はα型窒化珪素とβ型窒化珪素の混合系であり、③の方法の場合には、生成した窒化珪素は一般に非晶質であり、④の方法の場合には、高

純度の α 型窒化珪素を収率よく製造し得るという利点があるものの、窒化珪素前駆体であるシリコンジイミド $[\text{Si}(\text{NH})_2]_n$ は溶媒に溶けないうために実質的に用途が限定されざるを得ない等の欠点があった。

更に、最近、有機ポリシラザンを熱分解して得られるポリシラザンを800~2000℃で加熱して窒化珪素を焼成する方法も提案されている(斎藤肇、繊維学会誌 vol.38 No.1頁65~72(1982年))が、この方法では窒化珪素と同時に炭化珪素や遊離の炭素が生成するという欠点があった。

一方、溶媒に可溶である無機ポリシラザンは、1921年にA.Stock等によって合成されており、1982年にはSeyferth等によって、これが窒化珪素前駆体として有用であることが証明されている。本発明者等は、かかる観点に注目し無機ポリシラザンを加熱処理することにより、高純度の α 型窒化珪素を得る方法を提供した(特願昭58-80109号)。

しかしながら、従来の無機ポリシラザンの製造方法においては、何れの場合も気化性の高いジクロロシランを原料として用いるために、①反応装置のガス配管又は反応器壁に生成したポリシラザンが固着してガス流路を閉塞する恐れがある、②上記閉塞を防止するためには反応温度を低温に維持してジクロロシランの飛散を防止する必要がある、③ジクロロシランは毒性及び引火性が強いので低温密閉容器に入れて利用せねばならないなど取扱が煩雑である等の欠点があった。更に、合成されたポリシラザンはA.Stock等の場合には、 $-(\text{SiH}_2\text{NH})_n-$ の構造を有する $n=7\sim 8$ のオリゴマーにすぎず常温では粘性のある液体であり、D.Seyferth等の場合には、A.Stock等の場合より複雑な構造を有し、 $\text{Si}-\text{H}/\text{N}-\text{H}$ のプロトン比が約3.3のオイル状液体であるが、約200℃で加熱するか室温で3~5日放置することにより固化するものであり、いずれのポリシラザンの場合であっても、常温で賦形化した窒化珪素焼結体のための前駆体として十分な性質を有し

ていると言えるものではなかった。

一方、特願昭58-80109号明細書に記載されているポリシラザンは、 $-(\text{SiH}_2\text{NH})_n-$ の n なる骨格構造を有し、 n が15以上、分子量が690以上で、主として直鎖状構造を有するものであり、該無機ポリシラザンを窒素の存在下で温度範囲1000℃~1100℃にて加熱処理することにより、高純度の α 型窒化珪素を得ることができるものであった。この場合に使用される上記ポリシラザンは液相状態又は固相状態のいずれの相状態にても得られるために、従来の方法では達成されなかった種々の用途に、例えばセラミックスの緻密化在、セラミックス粉体又は繊維の結合剤、又はセラミックス構造体の表面被覆剤として窒化珪素を製造することができるという利点を有していた。しかしながら、上記無機ポリシラザンの合成は容易ではなく、高い分子量のものを収率良く合成することは困難であり、より良い合成方法の開発が望まれていた。

(発明の目的)

従って本発明の第1の目的は、窒化珪素焼結体を製造するに適した無機ポリシラザンを、容易に収率よく合成する方法を提供することである。

本発明の第2の目的は、賦形化窒化珪素を得るのに適した、高分子量の無機ポリシラザンを容易に合成する方法を提供することである。

(発明の構成)

上記本発明の諸目的は、ハロシランを用いた無機ポリシラザンの合成方法において、原料から最終生成物に到る反応工程において、ハロシランのアダクツを生成せしめる工程を含むことを特徴とする無機ポリシラザンの合成方法によって達成された。

(発明の開示)

本発明で使用するハロシランは、ジハロシランを含むが、特に一般式 SiH_2X_2 、 $\text{Si}_2\text{H}_4\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{F}$ 、 Cl 、 Br 、 I)で表されるジハロシランを使用することが好ましい。本発明においては、これらのジハロシランの中でも特にジクロロシランが好ましい。

本発明の反応工程で生ずるハロシランのアダクツは、実質的に反応中間体として生成すれば足り、実際にハロシランのアダクツとして分離しても分離しなくても良い。

本発明におけるハロシランのアダクツは、ハロシランと塩基とにより容易に形成される。

本発明で使用するのことができる塩基は、ハロシランとアダクツを形成する反応以外の反応をしない塩基であり、このような塩基としては例えば、ルイス塩基、3級アミン類（トリアルキルアミン、ピリジン、ピコリン及びこれらの誘導体）、立体障害性の基を有する2級アミン類、フォスフィン、スチビン、アルシン及びこれらの誘導体等（例えばトリメチルフォスフィン、ジメチルエチルフォスフィン、メチルジエチルフォスフィン、トリエチルフォスフィン、トリメチルアルシン、トリメチルスチビン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、チオフェン、フラン、ジオキサン、セレンフェン、1-メチルフォスフォル等）を挙げることができるが、中でも低沸点でアンモニアより

塩基性の小さい塩基（例えばピリジン、ピコリン、トリメチルフォスフィン、ジメチルエチルフォスフィン、メチルジエチルフォスフィン、トリエチルフォスフィン、チオフェン、フラン、ジオキサン、セレンフェン、1-メチルフォスフォル）が好ましく、特にピリジン及びピコリンが取扱上及び経済上から好ましい。使用する塩基の量は、特に厳密である必要はなく、アダクツ中のアミンを含めて、シランに対して化学量論的量、即ちアミン：シラン＝2：1より過剰に存在すれば足りる。

本発明のアダクツを経過する無機ポリシラザンの合成方法の実施態様としては、第1に上記のハロシランと塩基を反応せしめて生成したアダクツを反応溶媒に加える方法、第2にハロシランを塩基を含有する反応溶媒に加える方法、第3にハロシランを塩基溶媒に加える方法を挙げることができるが、この場合反応溶媒の選択は、非反応性の溶媒の中からポリシラザンの溶解のみに着目して行うことができ、ハロシランの溶解度を考慮せず

に広い範囲から選択することができる。

本発明で使用する溶媒としては、軽質溶媒（例えばヘキサン、ベンゼン、ピリジン、塩化メタン、エーテル、アセトニトリル等）が好ましいが、特に好ましいものとして例えばピリジン及び塩化メタンを挙げることができる。

アダクツを経過する本発明のポリシラザンの合成方法においても、本質的にはハロシランとアンモニアとを非反応性溶液中で反応させ重合せしめるものであるから、アンモニアは本発明の合成方法において必須である。しかしながら、その使用量は厳密なものではなく、シランに対して過剰にあれば良い。

本発明のポリシラザンの合成における反応条件は、反応温度が -78°C で -100°C で、好ましくは -40°C で -80°C であれば、反応速度が大きいために反応時間にも反応圧力にも特に制限されることがない。反応温度が -78°C 以下の場合には、反応溶媒に可溶性ポリシラザンの収率が低下し、又反応温度が 100°C 以上の場合には、生成した

ポリシラザンが再び分解するので好ましくない。

上記無機ポリシラザンの重合反応は不活性ガス雰囲気下に行うのが好ましく、不活性ガスとしては窒素又はアルゴンが好適である。

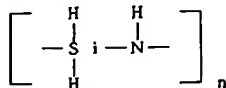
本発明の上記の如き反応操作によって脱ハロゲン化水素縮合反応が起こり、生成したポリシラザンは溶媒中に溶解しているが、副生したアンモニウム塩を例えば濾別することによりポリシラザン溶液と容易に分離することができる。次に、該ポリシラザン溶液から溶媒を除去すると無色透明液状から無色固体状に至る無機ポリシラザンが得られる。又該液状無機ポリシラザンは室温状態で放置することにより半透明固体状の無機ポリシラザンとなる。

このようにして得られた無機ポリシラザンの赤外吸収（IR）スペクトル（ヌジョール法）は、第1図に示す如く、波数（ cm^{-1} ）3380、1175のNHに基づく吸収；2160、1000、860のSiH₂に基づく吸収；並びに915のSi-N-Siに基づく吸収を示している。

又、 ^1H -核磁気共鳴(NMR)スペクトル(CDC Cl_3 溶媒)は、第2図に示す如く、 δ が4.72ppmのSiH $_2$ に基づく吸収を示している。

本発明のポリシラザンの化学分析による元素比率はSi:59~61、N:31~34及びH:6.5~7.5の各重量%であった。

上記IRスペクトル、 ^1H -NMRスペクトル及び化学分析の結果は、本発明のポリシラザンが主として



なる骨格を有する直鎖構造であることを示す。

本発明にかかるポリシラザンの蒸気圧降下法によって測定した分子量は690~2000の範囲であった。この分子量は重合度(n)が15~40であることを示す。

本発明においては、上記の如き合成法にて得ることのできるポリシラザン化合物を窒素の存在下で加熱処理し、高純度の且つ α 型結晶構造比の高

い、つまり、 α 型結晶構造比が70%以上の窒化珪素を製造することもできる。本発明で言う窒素の存在下とは、アンモニア単独、窒素単独あるいは窒素と不活性ガスとの混合ガス例えば窒素と水素、窒素とアンモニア、窒素とアルゴンあるいは含窒素分解ガス例えばアンモニア分解ガス等を意味し、窒素元素を含むことを必須とするものである。しかし混合ガスを用いる場合、その割合を特に制限するものではないが、窒素元素を過剰に含むものであることが望ましい。

窒化珪素焼結体の原料粉末としての窒化珪素は、一般に高純度で且つ α 型結晶構造を持つことが好ましい。これは、 α 相を原料に用いると焼結処理中に α 相 \rightarrow β 相への転移が起こり、その結果として焼結性の向上及び繊維状組織の発達が見れ、高強度の窒化珪素焼結体が得られるからである。

本発明によって合成したポリシラザンを用いて、70%以上が α 型であって焼結性が極めて優れた窒化珪素を高収率で得るためには、加熱処理温度を特に1000℃~1100℃といった限られた

範囲内にしなければならない。

加熱処理温度が例えば500℃以下といった極端に低い温度の場合には、未反応の塩素や水素の除去が不完全で、得られた窒化珪素中に塩素や水素を含むこととなり、また処理温度が1900℃を超えると生成した窒化珪素が解離することとなり、いずれも好ましくない。又、処理温度が上記の如き温度でないとしても、本発明で得たポリシラザンを700℃から1000℃未満で処理すれば主として非晶質の窒化珪素及び珪素の混合系が得られ、又1100℃を超え1900℃以下の温度で処理すれば主として β 型の窒化珪素が得られることとなり好ましくない。

加熱処理の時間は、加熱生成によって副生する水素の生成が停止する時間が一応の目安となるが、高温では比較的短く、低温では比較的長く、また結晶を熟成するためには比較的長くするが、特に制限するものでない。好ましい加熱処理時間は、8~20時間、特に好ましくは10~16時間である。

又、本発明で加熱炉内で窒素雰囲気下でポリシラザンを加熱処理する時、非酸化物材料例えば窒化珪素、炭化珪素、タンタル、モリブデン等で作られた炉材を用いることが望ましい。

以上の条件によって初めて窒素含有率39%以上、塩素含有率0.001%以下の高純度の、且つ70%以上が α 型結晶構造体とされる窒化珪素を得ることができる。また必要ならば窒化珪素の焼結促進に有効であると知られている元素、例えばMg、Y、Fe、Bなどを含有した窒化珪素を得ることもできる。

(発明の効果)

本発明においては、固体状で安定に反応溶媒中に存在し得るアダクトとアンモニアを実質的な原料として無機ポリシラザンを合成するために、従来のジクロロシランを直接の原料とする場合に生ずるハロシランの飛散や反応装置の閉塞等の不都合を防止することができるのみならず、(1)ハロシランの飛散がないので反応温度を従来以上に上げることができ、(2)反応物中のハロシラン

の濃度を実質的に高めることができる等の理由から無機ポリシラザン合成の反応速度を高めることができる。又、アダクトを経過せしめることにより、無機ポリシラザンの重合反応が容易となり、収率及び分子量を大幅に向上せしめることができる上、未反応のアダクトは濾過等により、容易に、生成した無機ポリシラザンと分離することができるので、本発明の無機ポリシラザンの合成方法は作業性が良く、従来の方法より極めて優れた方法である。

更に、本発明においては、粘性油状の無機ポリシラザンからガラス状の無機ポリシラザン迄、所望に応じて容易に合成することができ、この無機ポリシラザンは反応溶媒を除去することにより、速やかに固化するので賦形化することができる。このように賦形化した場合には、それを加熱処理することにより全く新規な賦形化窒化珪素を得ることができるので、かかる観点からも本発明は極めて有意義である。

以下、実施例により本発明を更に詳述するが、

本発明はこれにより限定されるものではない。

〔実施例〕

実施例 1

内容積 300 ml の四つ口フラスコにガス吹き込み管、メカニカルスターラー、ジュワーコンデンサーを装着した。反応器内部を脱酸素した乾燥窒素で置換した後、四つ口フラスコに脱気した乾燥ピリジン 150 ml を入れ、これを氷冷した。次に、ジクロロシラン 16.1 g を 50 分間かけて加えたところ、白色固体状のアダクト ($\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{Py}$) が生成された。反応混合物を氷冷し、激しく攪拌しながら、ソーダライム管及び活性炭管を通して精製したアンモニア 10.9 g を窒素ガスと混合して、1 時間かけて吹き込んだ。

反応終了後、固体生成物を遠心分離した後、更に濾過して除去した。濾液から溶媒を減圧除去 (50℃、5 mmHg、2 時間) すると、ガラス状固体ポリシラザン 5.52 g が得られた。得られたポリシラザンの IR スペクトル及び $^1\text{H-NMR}$

スペクトルは第 1 図及び第 2 図に示した通りのものであった。但し、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルについては測定溶媒 (CDCl_3) に可溶性生成物のみ測定した。化学分析による元素組成 (重量%) は、Si: 61.0、N: 31.0、H: 7.0 であり、蒸気圧降下法による分子量は 2000 であった。又、収率は 77% と高収率であった。因に、特願昭 58—80109 号に記載されているポリシラザンの合成における収率及び分子量はそれぞれ 45% 及び 1390 であり、本発明の方法により、収率も分子量も大幅に改善されたことが実証された。

実施例 2

実施例 1 で使用した装置の他に滴下ロートを用いて、これに脱気した乾燥ピリジン 52 ml 及びジクロロメタン 40 ml を入れた。四つ口フラスコに脱気した乾燥ジクロロメタン 110 ml を入れ、これを氷冷した後、ジクロロシラン 16.1 g を加えた。氷冷を続けながら上記のピリジン溶液をジクロロシランに 20 分間かけて滴下した。

白濁した反応混合物を激しく攪拌しながら、精製したアンモニア 10.9 g を窒素ガスと混合して 1 時間かけて吹き込んだ。反応中、ガス流路に粉塵は全く発生しなかった。

反応混合物を実施例 1 と全く同様に処理すると、極めて粘性の高い油状ポリシラザン 4.92 g が得られた。本実施例の場合にも収率は 68% であり、従来法の場合より極めて良いことが確認された。得られた油状のポリシラザンを放置しておくと、室温下 10 分以内でガラス状固体となり、室温で賦形化するのに好都合であることが確認された。

比較例 1

実施例 1 と同一の装置を用いた。四つ口フラスコに脱気乾燥したジクロロメタン 150 ml を入れ、これを氷冷した後ジクロロシラン 16.1 g を加えた。この溶液を氷冷しながら、精製したアンモニア 10.9 g を窒素との混合ガスとして 1 時間かけて吹き込んだ。反応中、ガス流路に粉塵が発生したのでガス流路を時々たいて閉塞を防

いた。

反応混合物を実施例1と全く同様に処理すると、粘性油状ポリシラザン3.3gが得られた。収率は46%であり、本発明の方法の場合より極めて低いものであった。又、得られたポリシラザンの蒸気圧降下法によって測定した分子量は552と小さく粘性も低いため、室温で固化するのに2~5日も要し、本発明の場合とは異なり室温で賦形化するのは困難であった。

実施例3.

ジクロロメタンに溶解させた実施例1で得たポリシラザンの濃厚溶液を、ノズルから窒素雰囲気中25℃に保った容器に吐出させて繊維状とした。減圧下25℃で3時間保持して溶媒を除去して繊維状ポリシラザンを得た。

実施例4.

実施例3で得た繊維状ポリシラザン0.3gを、アルミノの管状炉内で窒素気流中下120℃1時間で1100℃まで昇温し、そのまま4時間保持した。室温まで放冷後、得られた生成物は繊維状

の薄褐色固体であった。珪素含有率39.5%、塩素含有率0.001%以下で粉末X線回折によればα相含有率80%の窒化珪素であった。

この結果は、本発明で合成した無機ポリシラザンは室温で容易に賦形化することができ、これによって全く新規な賦形化窒化珪素焼結体が得られることが実証された。

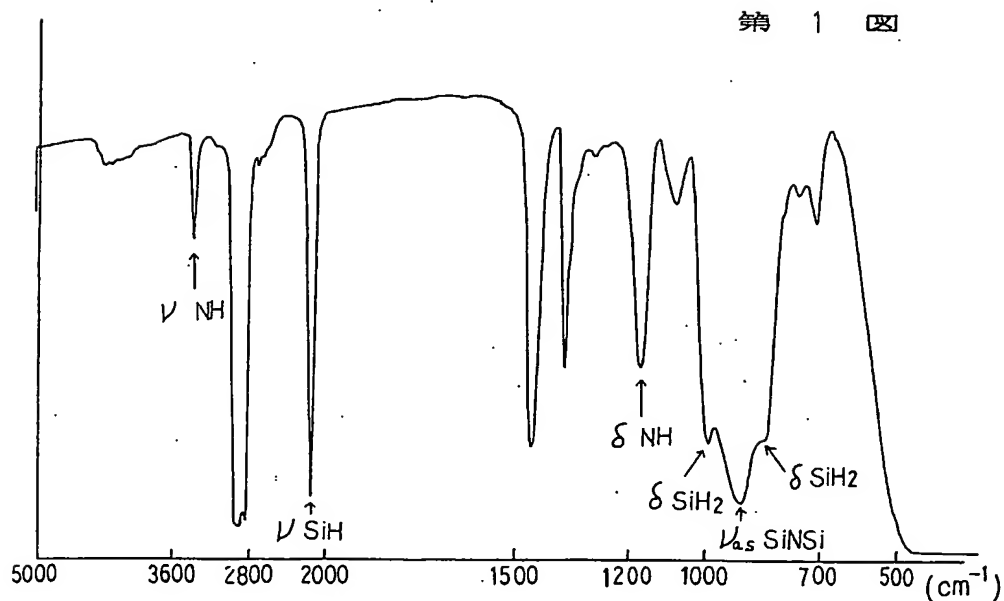
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明で得られた無機ポリシラザンのヌジョール法による赤外吸収スペクトルである。

第2図は、本発明で得られた無機ポリシラザンのNMRスペクトルである。

特許出願人 東亜燃料工業株式会社

代理人 弁理士 滝田 清 輝



第 2 図

